

# 表面增強拉曼散射技術之奈米雕刻金屬感測元件

## Nano-Sculptured Metal Films as Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Sensor

游竟維、王永祥、任貽均

Ching-Wei Yu, Yung-Hsiang Wang, Yi-Jun Jen

本研究利用斜向角度沉積法搭配基板自我旋轉速率調控，製鍍具備各種直徑分布範圍的單層金屬奈米直柱，提供在可見光與紅外光波段下，具廣波域、高吸收及無偏極態相關光譜特性，而增強奈米結構的局部電場效應；此結構可做為表面增強拉曼光譜基板。利用此技術將實質增強農藥本身之拉曼散射訊號，可作為蔬果上農藥殘留之快速光學感測應用。

The SERS (surface enhanced Raman spectroscopy) sensing substrate comprising silver nanopillars was fabricated using glancing angle deposition (GLAD) together with self-rotation substrate. The SERS-active substrate owns broadband and high absorption spectra for unpolarized incident rays in the visible and infrared wavelength regimes. One of non-selective herbicide (paraquat, PQ) widely used for chemical weed control was successfully detected using SERS technique. The silver film was used as the SERS (surface-enhanced Raman scattering) substrate to enlarge the Raman signals of paraquat at the wavelength of 514 nm. This work demonstrates the feasibility of the rapid detection method for the indentation of pesticide residue.

### 一、前言

Raman 在 1928 年發現拉曼散射 (Raman scattering)，這是屬於利用光的散射行為來測定分子的振動光譜訊號。但由於分子射截面非常小，造成拉曼訊號測定困難，而逐漸被紅外光吸收光譜取代。在 1960 年雷射發明後，雷射在 1964 年開始應用於拉曼光譜作為激發源，使得訊得以放大，但拉曼光譜儀還是需要比紅外光譜昂貴許多而限制其發

展性。在 1974 年 M. Fleischmann 等人發現粗糙的金屬表面可以大幅提高拉曼光譜訊號，稱為表面增強拉曼光譜 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 技術，此研究將為拉曼光譜帶來更多潛在的應用。表面增強拉曼散射在於現有的感測技術上具有高敏感、快速的優勢，分子在表面上吸附而增強其振動的特性，更可在光譜上以數值方式呈現分析。表面增強拉曼散射技術可在微量物質感測上顯現它的優勢，例如生物化學威脅檢測<sup>(1, 2)</sup>、生物藥

物診斷<sup>(3,4)</sup>、基因分析<sup>(5,6)</sup>與酸鹼性檢測<sup>(7)</sup>等。SERS 相較於普通拉曼散射顯現非常凸出的敏感特性，其優點可應用於低濃度的化學物檢測。SERS 光譜圖上顯示之分子結構指紋具有相當的分辨能力，在不破壞檢測物的情況下，能夠同時且快速地分辨多種化學成分。

SERS 主要的機制有兩種，其一為電磁場效應由金屬表面粗糙而造成，其二為化學效應由吸附於金屬表面的分子進行電荷轉移而成。主要的 SERS 機制貢獻來自電磁效應，此效應由奈米結構中的局域性場共振所產生，也稱作局域性表面電漿共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 效應。粗糙的金屬表面<sup>(8)</sup>具有週期性的奈米結構<sup>(9)</sup>與不規則的不連續金屬薄膜<sup>(10)</sup>，皆可增強 LSPR。表面電漿共振的激發受到奈米等級的金屬結構影響，包括大小、形狀與金屬之間間隙距離等；藉由以下的方法製作電漿奈米材料，如膠體狀的金屬顆粒、電子束微影技術、電子槍或熱蒸鍍製程技術在玻璃或矽基板上。

2003 年 V. M. Shalaev 等人利用電子束蒸鍍不連續銀薄膜 (semi-continuous silver film)，將其作為 SERS 感測基板量測人類胰島素分子<sup>(10)</sup>。利用 785 nm 為激發波長、3  $\mu\text{L}$  之胰島素溶液 (濃度為 1  $\mu\text{M}$ ) 點滴於不連續薄膜基板上，等其乾燥後量測 SERS 訊號，並將量測的訊號之背景強度移除，與普通拉曼訊號相比，求得增強因子約為  $10^6$ 。在 2005 年 Y. P. Zhao 等人利用斜向沉積技術 (glancing angle deposition, GLAD) 製鍍奈米銀柱陣列 (nanorod arrays, NRAs) 應用在 SERS 量測上<sup>(11)</sup>，並利用 BPE (trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethane) 為檢測物做增強倍率 (enhanced factor, EF) 測試，結果顯示 EF 隨著奈米銀柱增長而增加；此外，入射光偏振態也會造成 SERS 訊號的差異<sup>(12)</sup>：垂直於奈米銀柱之偏振光 (s 偏振光) 入射所得的 SERS 訊號比平行於奈米銀柱之偏振光 (p 偏振光) 入射要來得強。

在 2011 年，Y. P. Zhao 等人將以下兩種結構使用於 SERS 量測，將 NRA 分兩層堆疊形成 L-shaped 結構<sup>(13)</sup>及利用不同方位角蒸鍍堆疊成多臂之螺旋結構，其 SERS 量測結果顯示，螺旋臂數目愈多 SERS 訊號愈強<sup>(14)</sup>。以上兩種結構為多

層結構，因此可假設 hot spots 為多層分布，並且引入不同層穿透率的影響，愈深的 hot spots 層對於 SERS 訊號貢獻愈少，愈靠近表面之 hot spots 對於 SERS 貢獻愈大。在此假設下計算出與實驗量測所得的增強因子順序相符合。

2011 年 Salah Habouti 等人將微觀表面粗糙與平滑的金奈米柱結構<sup>(15)</sup>之表面特性比較，由量測反射光譜看出粗糙奈米柱結構之反射率皆低於平滑奈米柱結構之反射率。針對表面的特性量測水接觸角 (water contact angles, WCA) 發現前者為親水性表面、後者為疏水性表面，也因此檢測水溶液滴於疏水性表面時，較多的檢測物分子分部於外圍。SER 之 EF 量測時可利用低濃度之染料檢測物 (R6G) 作為求得增強因子之參考值。SERS 基板上水溶液的接觸性質也是影響 SERS 檢測能力之因素。

2007 年 Motofumi Suzuki 等人利用介質交錯沉積薄膜為模板層 (template layer)，在其上蒸鍍很薄的金屬膜 (約 10 nm)，而使結構對偏極態有很大的選擇性，可應用於 SERS 量測<sup>(16,17)</sup>。在 2011 年 J. Guicheteau 等人對於六種奈米製程之 SERS 基板評估其活躍性及重現性<sup>(18)</sup>。此六種 SERS 基板分別為 (1) 膠體狀奈米銀顆粒<sup>(19)</sup>、(2) 膠體狀奈米金顆粒<sup>(20)</sup>、(3) 覆蓋於奈米球上的金薄膜結構 (GFONs)<sup>(21)</sup>、(4) 商用型金錐體基板<sup>(22)</sup>、(5) 奈米銀斜柱陣列薄膜<sup>(11)</sup>與 (6) 金奈米殼莢結構<sup>(23)</sup>。在 SERS 訊號量測中，結構的均勻度與訊號的重現性也是另一項值得研究的課題。

本篇研究利用電子槍真空系統，使用斜向角度沉積法 (glancing angle deposition, GLAD) 搭配基板自我旋轉機制，雕刻出具有不同直徑/孔隙分布的奈米金屬直柱 (nanopillars) 結構，此結構可作為 SERS 基板，搭配可攜式拉曼光譜量測方式，應用於微量物質之快速檢測目的，如農藥殘留與非法食品添加物等。

## 二、銀奈米直柱製程方式及光學特性

### 1. 斜向角度沉積技術

本研究利用物理氣相斜向角度沉積法搭配基板

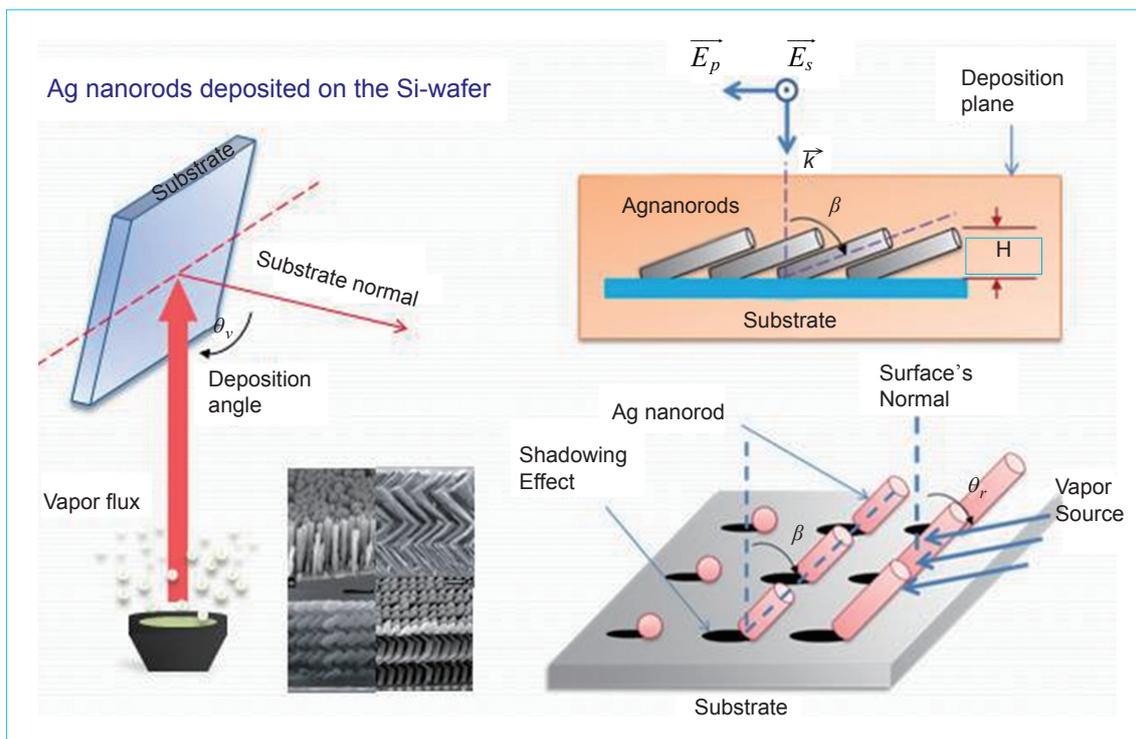


圖 1. 斜向沈積技術架構與沈積角、柱狀傾斜角關係示意圖。

自我旋轉調控方式，雕刻銀奈米結構直柱薄膜，作為表面增強拉曼散射基板。此製程提供特定波長具高吸收及無偏極態相關光譜特性，以實質增強奈米結構的局部電場 (localized electric field) 效應；藉由電漿子在近場金屬奈米結構的交互作用，可增強待測物之拉曼訊號。圖 1 為斜向角度沉積法示意圖。此奈米結構需利用電子槍系統做製鍍，在製鍍過程時，基板的載檯與蒸鍍源夾一角度  $\theta_v$ ，並同時做基板以法線為中心旋轉，進而成長成金屬奈米

直柱 (nanopillars, NPs)。四種不同微觀結構奈米銀直柱之 SEM 如圖 2 所示，其中對應之薄膜厚度分別為 (a) 202 nm、(b) 258 nm、(c) 284 nm 與 (d) 321 nm。

藉由觀察 SEM 俯視圖，統計某一面積範圍內奈米銀直柱微觀結構之不同的等效直徑尺寸分布，代表該薄膜的微觀結構特性。利用 SEM 俯視圖，可對每一個樣品統計在同樣的面積範圍內不同尺寸之分布。為了能明顯地觀察此四個樣品的柱子直徑

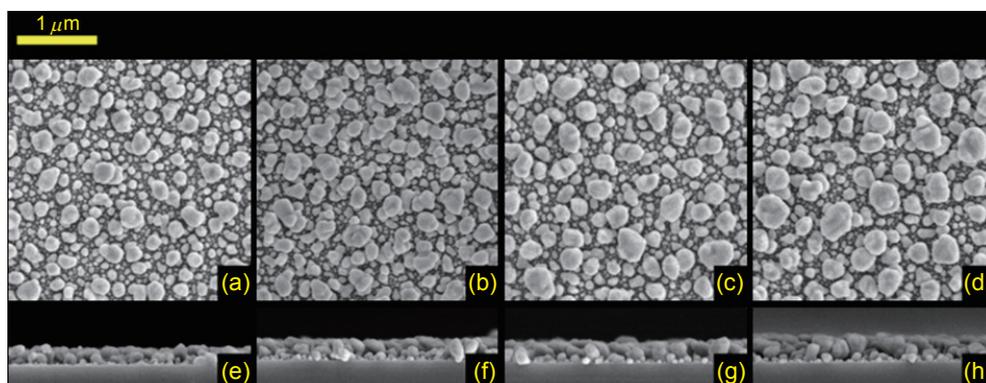


圖 2. 四種不同微觀結構的奈米銀直柱之 SEM 俯視圖與截面圖。

分布，直徑統計固定在 112.5 nm 至 431.25 nm 的範圍內。圖 3(a) 至 (d) 分別為對應圖 2(a) 至 (d) 奈米直柱結構之等效直徑尺寸分布直條統計圖。

## 2. 透射與反射光譜特性

圖 4(a) 至 (d) 是在不同偏振態入射的穿透與反射光譜，對應圖 2(a) 至 (d) 結構，基板為玻璃基板，右上角標記之符號由上而下為  $R_s$ ,  $T_s$ ,  $R_p$ ,  $T_p$ ；基板為矽晶圓，右上角標記之符號由上而下為  $R_s$ ,  $R_p$ 。在不同偏振態入射量測到的穿透率差異小於 2%、反射率亦同。結構 (a) 在波長 400 nm 之穿透率 0.7% 提升至 850 nm 之穿透率 47.6%，且玻璃基板與矽晶圓相關反射率之峰值分別位於 466 nm (9.8%) 與 499 (10.9%) nm；結構 (b) 在波長 400 nm 之穿透率 0.3% 提升至 850 nm 之穿透率 34.5%，且玻璃基板與矽晶圓相關反射率之峰值分別位於 547 (13.27%) nm 與 610 nm (13.7%)；結構 (c) 在

波長 400 nm 之穿透率 0.3% 提升至 850 nm 之穿透率 28.4%，且玻璃基板與矽晶圓相關反射率之峰值分別位於 552 (13.85%) nm 與 626 nm (14.26%)；結構 (d) 在波長 400 nm 之穿透率 0.3% 提升至 850 nm 之穿透率 26.5%，且玻璃基板與矽晶圓相關反射率之峰值分別位於 596 (13.14%) nm 與 699 nm (13.97%)。由以上四個奈米銀斜柱陣列薄膜之光譜圖，也可以觀察到隨著薄膜厚度提升，其反射率之峰值的位置有紅移現象，以玻璃為基板或矽晶圓為基板都有此現象。隨薄膜厚度提升，四個樣品在 400 nm 至 850 nm 波段之平均穿透率皆下降。且在不同偏振態入射量測到的穿透率差異小於 2%、反射率亦同。因此可以說明奈米銀直柱的尺寸有多種，並且在隨機分布情況下，不同偏振光入射的結果相同，即達到均向的分布。由上述例子可知，奈米直柱的結構厚度與直徑分布將影響薄膜本身吸收光譜的特性。

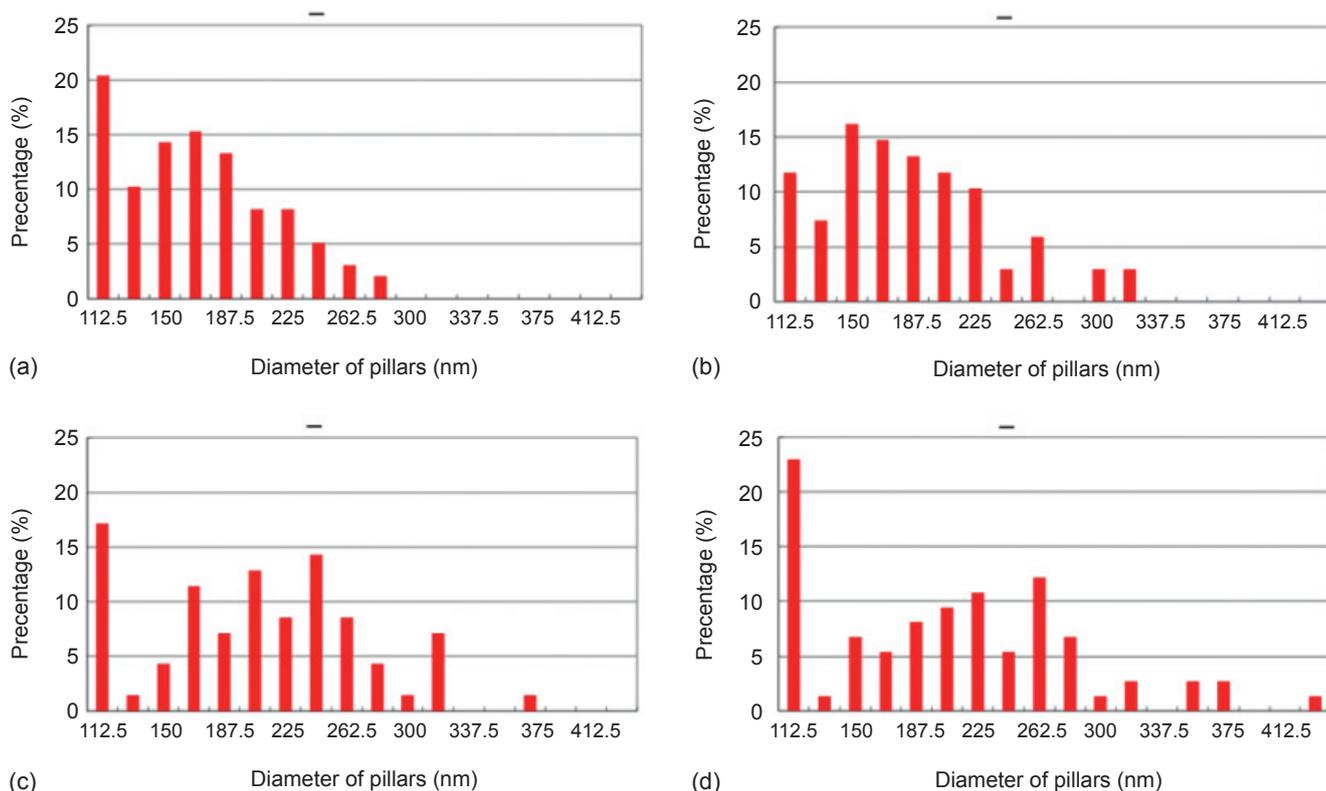


圖 3. (a)–(d) 分別為對應圖 2(a)–(d) 奈米直柱結構之等效直徑尺寸分布直條統計圖。

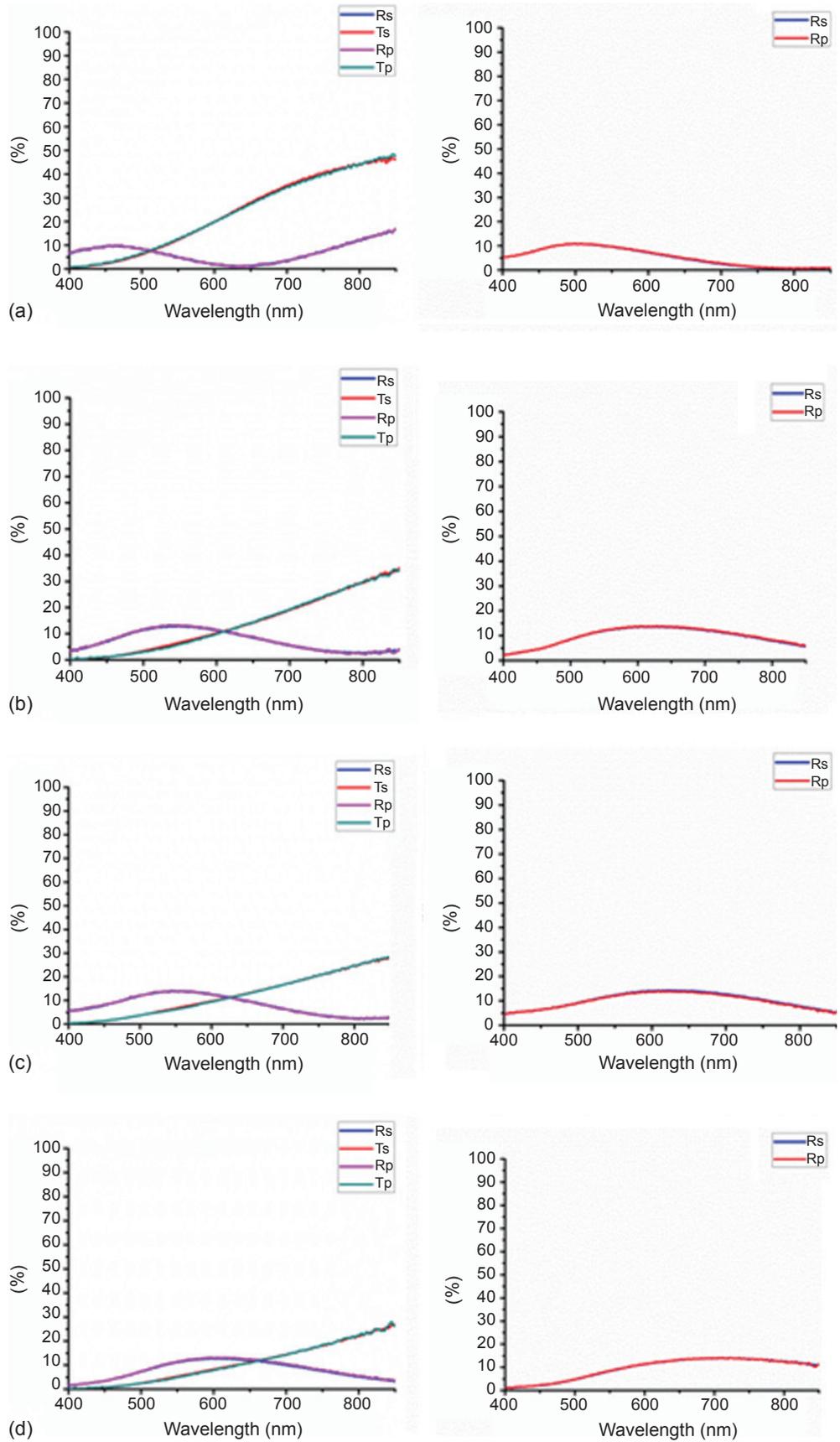


圖 4. 不同偏振態入射的穿透與反射光譜，對應圖 2(a)–(d) 結構。

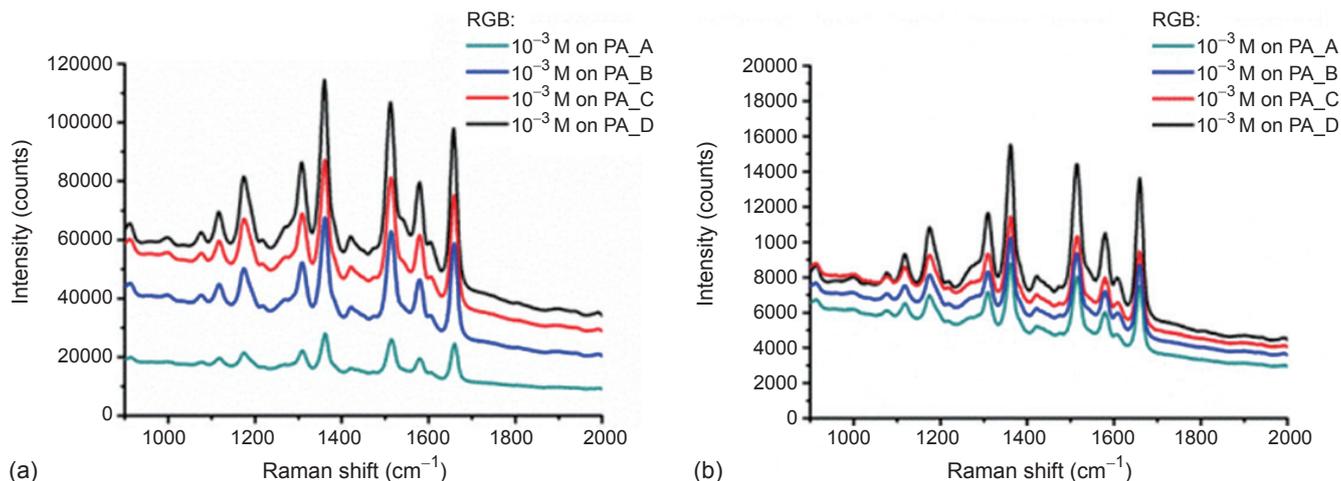


圖 5. (a)  $10^{-7}$  M 及 (b)  $10^{-8}$  M R6G 在奈米直柱之 SERS 光譜圖；其中符號 PA\_A~PA\_D 對應圖 2(a)–(d) 結構。

### 3. R6G 在奈米直柱之 SERS 光譜

圖 5(a)  $10^{-7}$  M 與 (b)  $10^{-8}$  M R6G 在奈米直柱之 SERS 光譜圖；其中符號 PA\_A~PA\_D 對應圖 2 (a) 至 (d) 奈米銀直柱結構；由光譜圖得知，PA\_D 之 SERS 訊號最強，SERS 訊號隨著薄膜厚度減少而遞減，其中 SERS 光譜中主要的三個 R6G 特徵峰發生於拉曼位移  $1361$ 、 $1513$ 、 $1658\text{ cm}^{-1}$ 。由圖 2 之 SEM 圖可以發現，奈米銀直柱分布隨著薄膜厚度的增加而增加奈米柱之直徑，因此奈米銀直柱之間的距離縮短而容易靠在一起，造成更多之間隙，厚度較厚之薄膜具有較多間隙，也同時具有較多 hot spots，進而增加了 SERS 訊號強度。

## 三、SERS 系統、背景訊號及其應用

### 1. 量測系統

SERS 基板需搭配拉曼系統的調整，才能達到最佳的增強效果；第一步，需要先了解目前所使用的拉曼設備可到達靈敏度的等級。在測試系統之前，首先需了解 SERS 基板之特性，並搭配拉曼系統的使用模式。基本上 SERS 量測可以在待測溶劑未乾燥時作量測，但是此時 EF 會較樣品乾燥後來得差。

若 SERS 結構本身具疏水性質，則可先吸取約  $5\ \mu\text{l}$  的待測溶劑滴在 SERS 結構上，如圖 6 所示。由於 SERS 晶片具有疏水性質，水滴在晶片的接觸

面可保持球形，而達到微聚光之效果。拉曼系統光譜儀選用與物鏡之聚焦能力皆會影響 SERS 的增強效果，應依照應用做系統的調整。在上可先將基板放入拉曼系統的基板座上，確保雷射由上而下垂直進入水滴，並聚焦至金屬結構上。調整拉曼系統裡晶片載台的垂直/高低方向，應可找到最佳收光位置，之後可直接進行光譜量測，架構示意圖如圖 7 所示。此外，也可以利用金屬環來侷限待測區域，並蓋上蓋玻片進行量測，如圖 8 所示。

### 2. 背景訊號問題

利用真空鍍膜機的製程上，多少皆會出現少量有機物之污染物附著在金屬表面，而造成奈米結構本身具有拉曼背景訊號，以厚度  $230\text{ nm}$  之奈米銀柱為例，真空鍍膜時有機物污染如圖 9 所示；其中所造成之兩個拉曼寬廣峰值約在  $1373$  及  $1604\text{ cm}^{-1}$  左右。若要消除此背景訊號，可先在 SERS 結構上

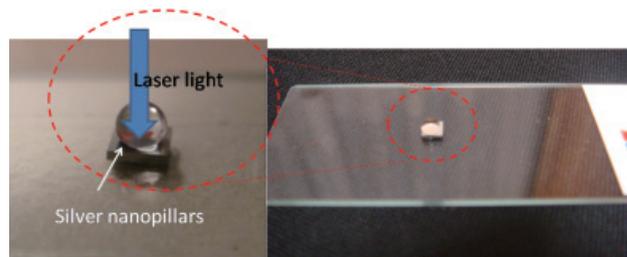


圖 6. 待測樣品未乾燥時之 SERS 量測。

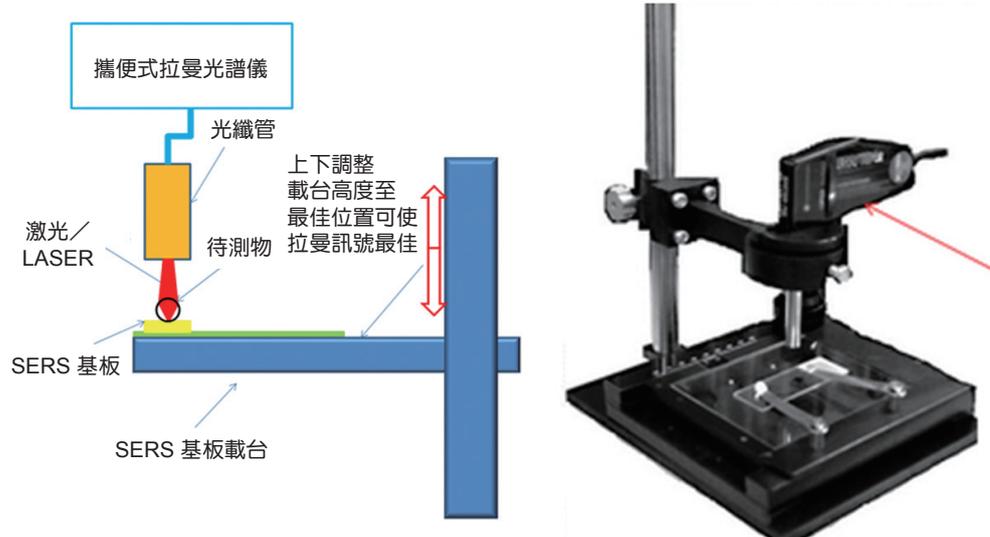


圖 7. 便攜式拉光譜儀 SERS 量測示意圖。

先滴水再作快速乾燥處理，則背景訊號可有效去除，如圖 10 所示。

### 3. 利用 SERS 技術應用在農藥殘留快速檢測

農藥是指用在農林作物的病蟲害防治藥劑，目的在於提高農作生產；而台灣的精緻農業卻隱藏了農藥殘留過高的問題，在過去幾年菜豆、豌豆菜、甜椒等皆被檢驗出超標的殘留農藥 (如嘉磷塞個、加保扶、芬普尼等)；由此可見，蔬果上的農藥殘留檢測技術對於食品安全已是相當重要的一環。

目前檢驗蔬果農藥殘留的最主要方式為使用高效液態色譜 (high-performance liquid chromatograph, HPLC)，利用毛細原理可分析檢驗出 200 種以上的農業用藥，其檢測靈敏度高，但是卻需耗費相當的時間；此外，另有以化學酶的方式去檢測有機磷劑、氨基甲酸鹽類 (Carbamate) 的快速檢測方

式，但是其檢出率與靈敏度不佳，而增加其誤判的機率。SERS 技術將實質增強農藥本身之拉曼散射訊號，可作為蔬果上農藥殘留快速光學感測。這裡以檢測已被廣用的除草劑巴拉刈 (paraquat, PQ) 為例，並以厚度 120 nm 之奈米銀直柱結構來當作 SERS 基板作為檢測，其中原子力顯微鏡影像 (atomic force microscope, AFM) 如圖 11 所示。先取 10  $\mu$ l 市售 20% 百草枯與 10 ml 水作混合勻

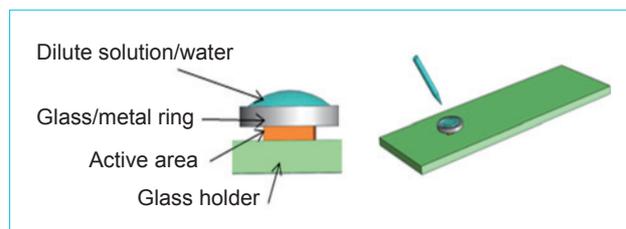


圖 8. 利用金屬環 SERS 量測示意圖。

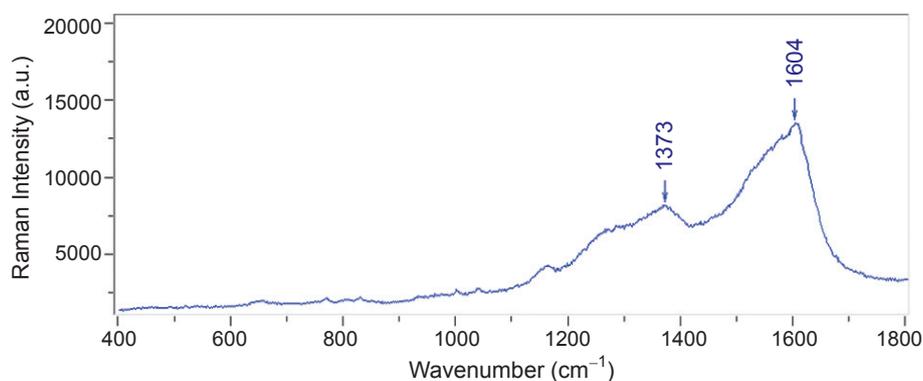


圖 9. 厚度 230 nm 銀奈米柱背景訊號 (真空鍍膜時有機物污染)。

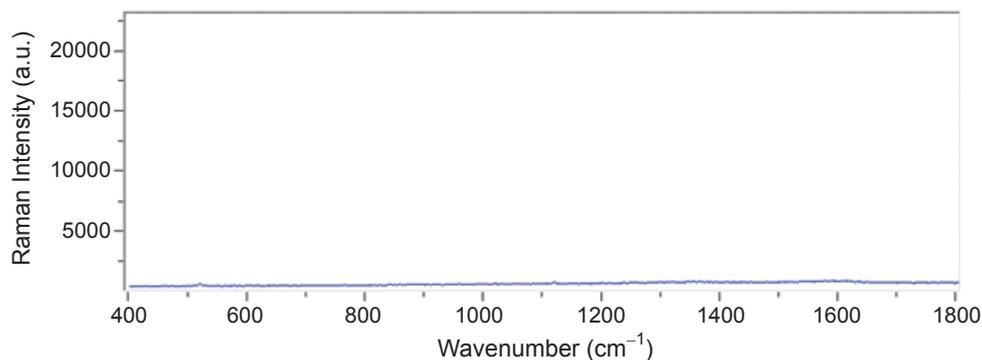


圖 10. 厚度 230 nm 銀奈米柱背景訊號(乾燥去除污染)。

化，再依比例作調配稀釋為標準樣品做測試，並在晶片上滴定 1.5  $\mu\text{l}$  後靜置乾燥後，做拉曼光譜量測；圖 12 為 (a) 24 ppm 及 (b) 2.4 ppm PQ 在厚度 120 nm 之奈米銀直柱結構 SERS 光譜圖(其中激光波長：514 nm、波數解析度：6  $\text{cm}^{-1}$ 、使用物鏡：5x/0.1；積分時間：3 秒、雷射功率：300 mW (input)；訊號平均：10 次)，由圖可觀察到 PQ 在 842、1189、1296 與 1640  $\text{cm}^{-1}$  處有其增強之特徵峰值；此外，藉由 SERS 光譜峰值之強度也可得知其濃度之殘留量。

量測並得知此薄膜具有偏高的消光率與入射偏振態無關之特性，使用 R6G 分子為檢測物量測其拉曼訊號，能夠在  $10^{-8}$  M 濃度下能夠清晰地辨識其分子結構指紋；此特性可有效增強奈米結構間隙之局部表面電場，而增強 SERS 訊號。此外，SERES 技術可以應用在農藥殘留的快速檢測上；本研究利用奈米銀直柱結構成功地增強 24 ppm、2.4 ppm 之巴拉刈 (paraquat, PQ) 拉曼光譜訊號，在 842、1189、1296、1640  $\text{cm}^{-1}$  處量測得其拉曼峰值；此技術若搭配可攜式拉曼光譜系統，可作為農藥殘留快速檢測之應用。

#### 四、結論

本研究利用電子束蒸鍍系統與斜向沉積 (GLAD) 技術，並搭配基板方位自我旋轉方式來依序沉積出厚度為 (a) 202 nm、(b) 258 nm、(c) 284 nm 與 (d) 321 nm 之奈米銀直柱陣列 (silver nanopillars) 結構薄膜；利用穿透光譜與反射光譜

#### 參考文獻

1. F. Yan, M.B. Wabuyele, G. D. Griffin, A. A. Vass, and T. Vo-Dinh, *IEEE Sensors Journal*, **5**, 665 (2005).
2. V T. o-Dinh, F. Yan, and M. B. Wabuyele, *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**, 640 (2005).
3. K. K. Hering, R. Moller, W. Fritzsche, and J. Popp, *ChemPhysChem*, **9**, 867 (2008).
4. J. Guicheteau, L. Argue, D. Emge, A. Hyre, M. Jacobson, and S. Christesen, *Applied Spectroscopy*, **62**, 267 (2008).
5. L. Qin, M.J. Banholzer, J. E. Millstone, and C. A. Mirkin, *Nano Letters*, **7**, 3849 (2007).
6. H. Zhang, M. H. Harpster, H. J. Park, P. A. Johnson, and W. C. Wilson, *Analytical Chemistry*, **83**, 254 (2011).
7. R. A. Ando, N. P. W. Pieczonka, P. S. Santos, and R. F. Aroca, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 7505 (2009).
8. M. Baibarac, M. Cochet, M. Lapkowski, L. Mihut, S. Lefrant, and I. Baltog, *Synthetic Metals*, **96**, 63 (1998).
9. Q. Yu, S. Braswell, B. Christin, J. Xu, P.M. Wallace, H. Gong, and D. Kaminsky, *Nanotechnology*, **21**, 355301 (2010).
10. V. P. Drachev, M. Thoreson, E. Khaliullin, A. K. Sarychev, D. Zhang, D. Ben-Amotz, and V. M. Shalaev, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 5221, 76 (2003).
11. S. B. Chaney, S. Shanmukh, R. A. Dluhy, and Y.-P. Zhao,

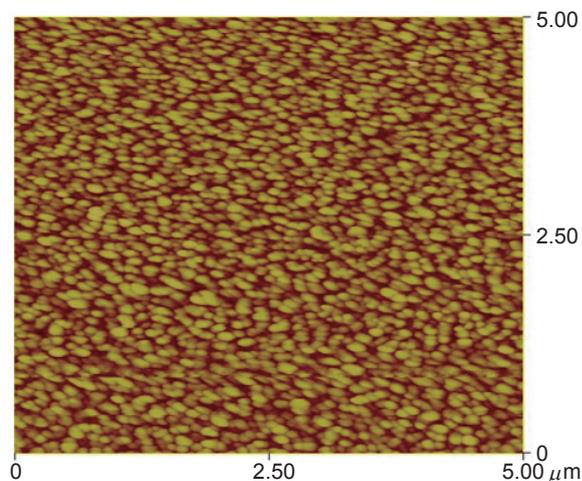


圖 11. 厚度 120 nm 之奈米銀直柱結構 AFM 圖。

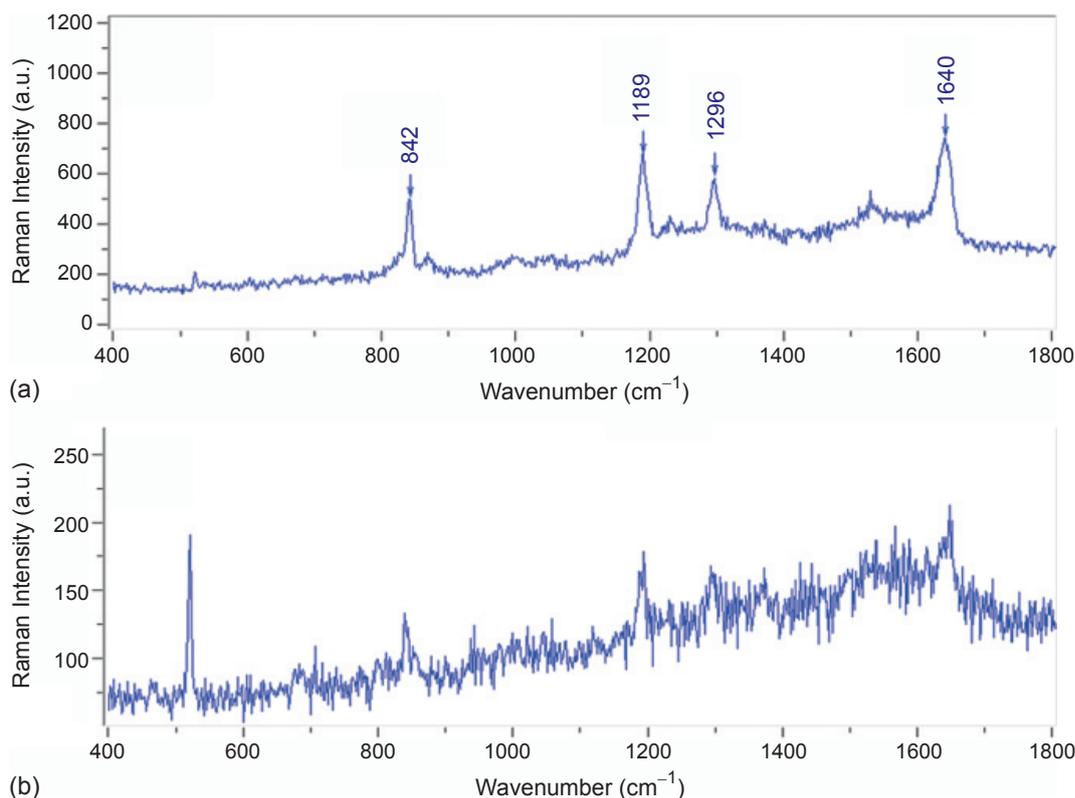


圖 12.  
 (a) 24 ppm 及 (b)  
 2.4 ppm PQ 在厚  
 度 120 nm 之奈米  
 銀直柱結構 SERS  
 光譜圖。

*Applied Physics Letters*, **87**, 1 (2005).  
 12. Z.-Y. Zhang, Y.-J. Liu, Q. Zhao, and Y.-P. Zhao, *Applied Physics Letters*, **94**, art. no. 143107 (2009).  
 13. Q. Zhou, Y. He, J. Abell, Z. Zhang, and Y. Zhao, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 14131 (2011).  
 14. Q. Zhou, Y. He, J. Abell, Z. Zhang, and Y. Zhao, *Chemical Communications*, **47**, 4466 (2011).  
 15. S. Habouti, M. Mátéfi-Tempfli, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, S. Mátéfi-Tempfli, and M. Es-Souni, *Nano Today*, **6**, 12 (2011).  
 16. M. Suzuki, K. Nakajima, K. Kimura, T. Fukuoka, and Y. Mori, *Analytical Sciences*, **23**, 829 (2007).  
 17. M. Suzuki, W. Maekita, Y. Wada, K. Nagai, K. Nakajima, K. Kimura, T. Fukuoka, and Y. Mori, *Nanotechnology*, **19**, art. no. 265304 (2008).  
 18. J. Guicheteau, S. Christesen, D. Emge, P. Wilcox, and III A. W. Fountain, *Applied Spectroscopy*, **65**, pp. 144 (2011).  
 19. P. C. Lee and D. Meisel, *Journal of Physical Chemistry*, **86**, 3391 (1982).  
 20. W. N. Radicic, E. V. Ni, C. Tombrello, and III A. W. Fountain, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 6218, art.no. 621803 (2006).  
 21. B. M. Cullum, H. Li, M. V. Schiza, and M. E. Hankus, *Nanobiotechnology*, **3**, 1 (2007).  
 22. N. M. B. Perney, J. J. Baumberg, M. E. Zoorob, M. D. B. Charlton, S. Mahnkopf, and C. M. Netti, *Optics Express*, **14**, 847 (2006).  
 23. B. E. Brinson, J. B. Lassiter, C. S. Levin, R. Bardhan, N. Mirin, and N. J. Halas, *Langmuir*, **24**, 14166 (2008).



游竟維先生為國立台北科技大學光電工程博士，現任汎錫科藝股份有限公司專案副理。

Ching-Wei Yu received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Taipei University of technology. He is currently an associate project manager of Phansco Corp..



王永祥先生為國立台北科技大學光電工程研究所碩士班學生。

Yung-Hsiang Wang is currently a M.S. student in the Department of electro-optical engineering at National Taipei University of Technology.



任貽均先生為國立中央大學光電科學博士，現任國立台北科技大學光電工程學系教授兼系主任。

Yi-Jun Jen received his Ph.D. in optical sciences from National Central University. He is currently a professor and the chairman in the Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.